

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87113290.8**

51 Int. Cl. 4: **C08F 2/44**, **C09C 3/08**,
A61K 6/08

22 Anmeldetag: **11.09.87**

30 Priorität: **23.09.86 DE 3632215**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.88 Patentblatt 88/14

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI SE

71 Anmelder: **Ivoclar AG**

FL-9494 Schaan(LI)

72 Erfinder: **Rheinberger, Volker M., Dr.**
Floraweg 3
FL-9490 Vaduz(LI)
Erfinder: **Büchel, Thomas**
Duxweg 14
FL-9494 Schaan(LI)

74 Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**
Patentanwälte
Beselerstrasse 4
D-2000 Hamburg 52(DE)

54 **Reaktiver organischer Füllstoff sowie dessen Verwendung.**

57 Ein reaktiver organischer Füllstoff zur Verwendung in polymerisierbaren Zusammensetzungen, welche als Bindemittel Monomere mit radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten, wird durch eine nicht radikalisch ausgelöste Reaktion aus organischen Monomeren hergestellt und enthält mit Lösungsmitteln nicht extrahierbare, reaktive Doppelbindungen (bestimmt mittels der DSC-Methode) in einer Menge von mindestens 0,5 mMol/g des organischen Füllstoffs. Der Füllstoff eignet sich besonders für radikalisch polymerisierbare Dentalmaterialien auf Basis von Vinylverbindungen.

EP 0 262 488 A1

Reaktiver organischer Füllstoff s wie dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft neuartige reaktive organische Füllstoffe in Form eines Feststoffpulvers für polymerisierbare Zusammensetzungen, welche als Bindemittel Verbindungen mit radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten. Solche Zusammensetzungen finden auf verschiedenen technischen Gebieten Anwendung; besondere Bedeutung haben sie als Dentalwerkstoffe erlangt. Unter
5 Dentalwerkstoffen werden z.B. Zahnfüllmassen für die konservierende Zahnbehandlung und Materialien zur Herstellung von künstlichen Zähnen oder Zahnteilen, wie Kronen oder Inlays, verstanden.

Es ist bereits bekannt, in eine Matrix aus polymerisierbaren Monomeren verschiedenartige Füller einzuarbeiten. Einerseits soll dadurch eine Verdickung erreicht werden, welche zu einer Konsistenz der Zusammensetzung führt, die deren Handhabung vor der Polymerisation ermöglicht. Andererseits sollen
10 durch den Füllerzusatz die Eigenschaften des auspolymerisierten Materials, insbesondere dessen Härte und Druckfestigkeit, verbessert und die Schrumpfung neigung vermindert werden.

Weit verbreitet finden anorganische Füllstoffe unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung Verwendung. Da anorganische Füllstoffe jedoch im allgemeinen nur einen schlechten Verbund mit einer organischen Matrix liefern, konnten die mechanischen Eigenschaften der Polymerisate zunächst nicht befriedigen.
15 Zur Verbesserung des Verbundes werden die anorganischen Füllstoffe oberflächlich mit einem Silan behandelt. Auch solche silanisierten anorganischen Füllstoffe vermögen jedoch nicht alle gestellten Anforderungen voll zu befriedigen.

Es ist ferner bekannt, organische Perlpolymerisate, welche gegebenenfalls ihrerseits anorganische Füllstoffe enthalten können, zu verwenden. Solche Perlpolymerisate werden vorzugsweise aus denselben
20 Monomeren hergestellt, welche auch als Bindemittel dienen, um eine möglichst große Verträglichkeit zu erreichen. Bekannt sind beispielsweise Perlpolymerisate aus Polymethylmethacrylat oder anderen radikalisch polymerisierten Acrylaten, vgl. DE-OS 28 50 918 und EP-OS 23 321. Die radikalische Polymerisation läßt sich nur schwierig steuern, und es bleibt stets ein Anteil an unreaktierten Monomeren zurück. Auch werden solche Füllstoffe in der Matrix im allgemeinen nur ungenügend verankert. Füllstoffe mit einem
25 mittleren Durchmesser von mehr als 1 µm verleihen einem Dentalwerkstoff die nachteilige Eigenschaft, daß er nach der Aushärtung nur ungenügend poliert werden kann, und daß bei längerer Kaubeanspruchung Füllstoffteilchen herausbrechen, was auch den Verschleiß des Matrixpolymeren beschleunigt. Diese Probleme werden sowohl bei silanisierten grobteiligen anorganischen Füllern als auch bei Perlpolymeren, welche mit silanisiertem anorganischen Füllern gefüllt sind, beobachtet.

Das Problem besteht somit darin, daß bei den bekannten anorganischen und organischen Füllstoffen der Verbund zwischen Füllstoff und Matrix zu schwach ist. Bisher ist es nicht gelungen, einen Füllstoff so zu modifizieren, daß der Verbund mit der auspolymerisierten Matrix wirklich in jeder Beziehung befriedigt.
30 Alle größeren Abwandlungen in der Zusammensetzung oder Herstellung des Füllstoffes führten gleichzeitig zu einschneidenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften, so daß ein Einsatz als fester Füllstoff nicht mehr in Frage kommt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen organischen Füllstoff zu entwickeln, der durch einen hohen Gehalt an reaktiven, mit den Matrixmonomeren copolymerisierbaren Gruppen einen festen Verbund zwischen Füllstoff und Matrix liefert und damit nach dem Auspolymerisieren Werkstoffe ergibt, die eine wesentlich verbesserte Reißfestigkeit, Belastbarkeit und Abriebfestigkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein reaktiver organischer Füllstoff in Form eines Feststoffpulvers, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er durch eine nicht radikalisch ausgelöste Reaktion hergestellt ist und je Gramm des organischen Füllstoffes mindestens 0,5 mMol mit Lösungsmitteln nicht extrahierbare, reaktive Doppelbindungen (bestimmt mittels der DSC-Methode) aufweist.

Bei Einsatz des erfindungsgemäßen Füllstoffes in polymerisierbaren Zusammensetzungen, welche als
45 Bindemittel Verbindungen mit radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten, führt der relativ hohe Gehalt des Füllstoffes an reaktiven Doppelbindungen zu einem bislang nicht erreichten festen Verbund zwischen Füllstoff und Matrix, wie eine Untersuchung der auspolymerisierten Werkstoffe zeigt: Im Ermüdungstest überstehen sie ein Vielfaches der Belastungszyklen herkömmlicher Werkstoffe, welche spätestens nach zehn Zyklen eine Reißbildung zeigen. Darüber hinaus ergibt die
50 elektronenmikroskopische Untersuchung (REM) der Reißbilder, daß bei herkömmlichen Werkstoffen die Risse längs der Grenzlinien zwischen Matrix und Füllstoffteilchen entstehen, während bei den erfindungsgemäß hergestellten Werkstoffen der Verbund zwischen Füllstoff und Matrix so fest ist, daß die Risse geradlinig entlang der Eindruckstelle, also durch Matrix und Füllstoffteilchen hindurch, verlaufen.

Vorzugsweise liegt der Gehalt des erfindungsgemäßen Füllstoffes an Doppelbindungen bei 0,5 bis 5,0, insbesondere bei 1,0 bis 3,0 und besonders bevorzugt bei 1,4 bis 2,6 mmol/g des organischen Füllstoffes. Dieser hohe Gehalt an reaktiven Doppelbindungen wird dadurch erreicht, daß der Füllstoff durch eine nicht radikalisch ausgelöste Reaktion, vorzugsweise eine Additionsreaktion, polymerisiert wird, so daß 75 bis 90% der in den eingesetzten Monomeren enthaltenen ethylenischen Doppelbindungen auch noch in dem Füllstoffpulver vorhanden sind. Bei der herkömmlichen Herstellung von Perlpolymerisaten mittels radikalischer Polymerisation werden dagegen die meisten Doppelbindungen durch die Polymerisationsreaktion verbraucht. Da erfindungsgemäß die Monomeren im stöchiometrischen Verhältnis miteinander umgesetzt werden, enthält der Füllstoff praktisch keine unumgesetzten Monomeren, was sich daran zeigt, daß der Gehalt an Doppelbindungen durch Lösungsmittelextraktion nicht vermindert werden kann. Die Füllstoffe sind dadurch härter als solche, die noch Monomere enthalten.

Die im organischen Füllstoff enthaltenen reaktiven Doppelbindungen lassen sich mittels der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) quantitativ bestimmen. Dazu wird eine genau eingewogene Probe des Füllstoffes mit einer bestimmten Menge einer standardisierten Peroxidlösung versetzt, worauf das Lösungsmittel vorsichtig abgedampft wird. Eine genau abgewogene Menge des mit Peroxid beschichteten Füllstoffes wird in einem Perkin-Elmer-Gerät Typ DSC-2 erhitzt, und die bei der stattfindenden exothermen Reaktion freiwerdende Wärmemenge wird aus dem Thermogramm ermittelt. Durch Vergleich mit den Werten für die Polymerisationswärme der eingesetzten Monomeren läßt sich der Polymerisationsgrad exakt bestimmen. Der vorliegend verwendete Ausdruck "reaktive Doppelbindungen des Füllstoffes" ist in diesem Sinne gemeint.

Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Füllstoff durch Umsetzung von Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylaten mit Isocyanaten im Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1:1 hergestellt, wobei mindestens eine der Ausgangsverbindungen tri- oder höherfunktionell ist, um den für die Gewinnung eines Feststoffpulvers ausreichenden Vernetzungsgrad zu erreichen. Gemäß einer besonders günstigen Ausführungsform geht man von einem Tri- oder Polyisocyanat aus, wobei es dann auch möglich ist, einen stöchiometrischen Unterschuß an Hydroxy(meth)acrylat einzusetzen und die erforderliche Vernetzung mit Wasser und/oder einem Polyol, z. B. einem aliphatischen Triol, zu erreichen, welche mit den nicht umgesetzten Isocyanatgruppen unter Harnstoff- bzw. Urethangruppenbildung reagieren. Andererseits kann man auch ein (Meth)acrylat mit drei oder mehr Hydroxygruppen mit einem Diisocyanat umsetzen.

Beispiele für geeignete hydroxyfunktionelle (Meth)acrylate sind Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Polyethylenglycolmethacrylat, 2-Hydroxy- und 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, Pentaerythritol-triacrylat sowie Reaktionsprodukte von Glycidyl(meth)acrylat mit Polyolen, z.B. Trimethylolpropan, oder Polycarbonsäuren, z.B. Bernsteinsäure. Besonders bevorzugt ist Bis-GMA (Bisphenol A-glycidylmethacrylat).

Bevorzugte Isocyanate sind aliphatische Verbindungen, wie 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, Trimethylhexamethylen-diisocyanat sowie das Triisocyanat Tris(6-isocyanatohexyl)biuret (Desmodur N 100 der Bayer AG).

Die Umsetzung zwischen den Hydroxy(meth)acrylaten und Isocyanaten läßt sich unter milden Bedingungen durchführen. Die Temperatur beträgt maximal etwa 150°C, vorzugsweise etwa 10 bis 60°C. Zur Beschleunigung kann ein Katalysator zugesetzt werden; geeignet sind u.a. tertiäre Amine und metallorganische Salze.

Die Umsetzung von hydroxyfunktionellen (Meth)acrylaten ist als solche bereits bekannt. Sie dient beispielsweise zur Herstellung von Präpolymeren, welche als Bindemittel in Dentalwerkstoffen Verwendung finden können, vergl. DE-OS 21 26 419.

Der erfindungsgemäße Füllstoff läßt sich auch durch ionische Copolymerisation von Hydroxy(meth)acrylaten mit einem Epoxyharz und/oder Trioxan im stöchiometrischen Verhältnis herstellen. Beispielsweise kann Bisphenol A-diglycidylether (Epikote 828) mit Glycidylmethacrylat und/oder HEMA unter Verwendung von BF₃ als Katalysator umgesetzt werden. Ähnliche Ergebnisse liefert die Umsetzung von Glycidyl(meth)acrylat mit Trioxan und von Epoxiden mit Epoxy(meth)acrylaten. Weitere Beispiele sind die Umsetzung von Hydroxyverbindungen mit Carbonsäurederivaten, wobei mindestens eine der Ausgangsverbindungen (Meth)acrylatgruppen enthält, zu Polyester, und die Reaktion von Allylidenen, z.B. von Diallyldipentaerythritol, mit Alkoholen oder Carbonsäuren. Auch bei diesen Umsetzungen bleiben die ethylenisch ungesättigten Vinylgruppen unverändert und stehen als reaktive Gruppen für die spätere Reaktion mit dem Matrixbindemittel zur Verfügung.

Der erfindungsgemäße Füllstoff wird nach seiner Herstellung durch Mahlen auf die erforderliche Teilchengröße gebracht. Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße des gemahlten Füllstoffes im Bereich von 0,5 bis 100 µm. Besonders günstig ist eine mittlere Teilchengröße von etwa 10 bis 50 µm.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird in den reaktiven organischen Füllstoff ein anorganischer und/oder nicht reaktiver organischer Füllstoff inkorporiert, was vorteilhafterweise dadurch geschieht, daß der Füllstoff den Ausgangsverbindungen vor der Additionsreaktion zugesetzt wird. Die physikalischen Eigenschaften des Füllstoffes lassen sich dadurch zusätzlich in weiten Grenzen variieren.
 5 Der Gehalt an inerten Füllstoffen im reaktiven Füllstoff kann, bezogen auf das Gesamtgewicht des Füllstoffes - zwischen 0 und 80 Gew.% liegen. Besonders günstig sind Gehalte von 20 bis 75, insbesondere von etwa 40 bis 70 Gew.%.

Eine große Zahl von anorganischen Verbindungen ist als Füllstoff geeignet. Beispiele sind Glaspulver, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid wie Quarz, Sand oder Kieselsäure, Diatomeenerde, Calciumcarbonat, Ton,
 10 Talk, Bimsstein, Schlackenmehl, Glimmer, Asbest, Aluminiumsulfat, Calciumsulfat oder Lithopone. Ebenfalls geeignet sind Molybdänsulfid, Graphit, Ruß, Flugasche, Kaliumtitanat oder auch Fasern, z.B. Glasfasern bzw. Kohlenstofffasern. Bei Verwendung des Füllstoffes in Dentalwerkstoffen sind Glaspulver bzw. Quarzpulver sowie feinsteilige Kieselsäuren, insbesondere mikrofeine pyrogene, aber auch gefällte Kieselsäuren, besonders geeignet. Eine weitere bevorzugte Gruppe sind anorganische Füllstoffe, welche den fertigen
 15 Dentalwerkstoff röntgenopak machen, wie Bariumsulfat oder Fluoride von Seltenen Erdmetallen.

Für viele Anwendungen wird der anorganische Füllstoff vorzugsweise oberflächlich silanisiert, um seine Einarbeitung in die organischen Materialien zu erleichtern und - bei Einsatz von Silanen mit polymerisierbaren Doppelbindungen - eine gewisse Bindung zwischen der organischen Matrix und dem anorganischen Füller zu erreichen. Ein besonders bevorzugtes Silan ist γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Geeignete
 20 Silane sind ferner solche mit Hydroxy-, Amino- und Epoxidgruppen.

Es ist wichtig, bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Füllstoffes zu berücksichtigen, daß der gegebenenfalls zugefügte anorganische Füller oberflächlich Gruppen enthalten kann, welche an der Reaktion teilnehmen; beispielsweise weisen Kieselsäuren oberflächlich Silanolgruppen Si-OH auf, welche mit Isocyanatgruppen zu reagieren vermögen. Der Gehalt des anorganischen Füllers an solchen OH-Gruppen
 25 muß daher bei Einstellung des OH:NCO-Verhältnisses der Ausgangsverbindungen berücksichtigt werden.

Geeignete inerte organische Füllstoffe sind insbesondere Acryl- und Methacrylpolymer, z.B. Polymethylmethacrylat, und Polyurethane. Diese Polymerisate werden durch Vermahlen auf die gewünschte Teilchengröße gebracht.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der vorstehend näher beschriebenen reaktiven
 30 organischen Füllstoffe in polymerisierbaren Zusammensetzungen, welche als Bindemittel Verbindungen mit radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten. Geeignete Vinylverbindungen, für solche Zusammensetzungen mit dem erfindungsgemäßen reaktiven organischen Füllstoff sind u.a. 4-Methacryloxyethyltrimellithsäure und deren Anhydrid, Epoxyacrylate des Bisphenol-Typs und deren Oligomere, Urethandimethacrylat, Methacrylat, Methyl-, Ethyl- und Butylmethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat,
 35 2,2-Bis(p-2'-hydroxy3'-methacryloxypropoxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-methacryloxypropoxyphenyl)-propan, Acrylnitril, Vinylacetat, 2-Cyanoacrylsäure, Styrol, Divinylbenzol sowie Mischungen der vorstehenden Monomeren. Die Bindemittel können auch Vinylgruppen enthaltende Präpolymere oder Polymer sein.

Besonders geeignet sind die Füllstoffe zur Verwendung in radikalisch polymerisierbaren, insbesondere
 40 in lichterhärtenden Dentalwerkstoffen, welche als Bindemittel ebenfalls Vinylverbindungen enthalten. Besonders eignen sich hierfür monofunktionelle oder polyfunktionelle Methacrylate, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Als Beispiele für diese Verbindungen kommen Methyl-, Isobutyl- und Cyclohexylmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Butandiolmethacrylat, Hexandiolmethacrylat, Decandiolmethacrylat, Dodecandiolmethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, aber auch Bis-GMA sowie die Reaktionsprodukte aus Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten und OH-gruppenhaltigen
 45 Methacrylaten in Frage. Beispiele dafür sind die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Hexamethylen-diisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylenmethacrylat, von 1 Mol Tris(6-isocyanatohexyl)biuret mit 3 Mol Hydroxyethylmethacrylat und von 1 Mol Trimethylhexamethylen-diisocyanat mit 2 Mol Hydroxyethylmethacrylat, die kurz als
 50 Urethandimethacrylat bezeichnet werden können. Der Anteil dieser meist langkettigen Verbindungen im Dentalwerkstoff bewegt sich zwischen 10 und 50 Gew.%.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist.

BEISPIEL 1

In einem Mörser wird eine Lösung aus 19 g Hydroxyethylmethacrylat, 2,7 g Wasser und 0,01 g Dibutylzinndiacetat vorgelegt und mit 20 g silanisiertem Siliciumdioxid mit einer mittleren Primärteilchengröße von 40 nm (AEROSIL OX-50 der Fa. Degussa) versetzt. Zu dieser Mischung gibt man dann 86 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret und mischt weitere 88 g des Siliciumdioxid-Füllstoffs möglichst homogen hinein. Auf einem Drei-Walzen-Stuhl wird die Masse völlig homogenisiert.

Die Aushärtung erfolgt in einem Wärmeschrank bei 50°C während 100 h. Der harte Kunststoff wird gebrochen, in einer Keramik-Kugelmühle gemahlen und durch ein Sieb mit der Maschenweite von 90 µm von größeren Anteilen befreit.

Die Löslichkeit bestimmt man in einer Soxhletapparatur während 24 h mit Aceton zu 0,9 %. Nach der DSC-Methode ergibt sich ein Doppelbindungsgehalt von 1,6 mMol pro g organischer Substanz.

15 BEISPIEL 2

In einem Mörser werden 41 g Trimethylolpropanmonoglycidylmethacrylataddukt und 40 g des in Beispiel 1 verwendeten SiO₂ (AEROSIL OX-50) zusammengemischt. Nach der Zugabe von 69 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret mischt man weitere 70 g SiO₂ dazu und homogenisiert die entstandene Paste auf dem Drei-Walzen-Stuhl. Nach einer Lagerung von 140 h bei Raumtemperatur wird der entstandene Kunststoff gebrochen, in einer Keramik-Kugelmühle gemahlen und durch ein 90 µm-Sieb gesiebt.

Die Löslichkeit beträgt 2,0 %. Mittels DSC können 1,4 mMol pro g organische Substanz Doppelbindungen nachgewiesen werden.

25

BEISPIEL 3

Es wurde wie Beispiel 2 gearbeitet. Anstelle von Trimethylolpropanmonoglycidylmethacrylat werden 50 g Trimethylolpropandiglycidylmethacrylat eingesetzt. Dazu kommen 70 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret und 118 g SiO₂ nach Beispiel 1 (AEROSIL OX-50), das mit 10 γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan silanisiert wird.

Die Löslichkeit beträgt 1,1 % und der Doppelbindungsanteil 1,7 mMol pro g organischer Substanz.

35 BEISPIEL 4

Zur Abwandlung von Beispiel 2 werden 31 g 2,3-Di hydroxypropylmethacrylat, 69 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret und 100 g silanisierter Füllstoff nach Beispiel 1 (AEROSIL OX-50) auf dem Drei-Walzen-Stuhl homogenisiert.

Die Löslichkeit beträgt 0,8 % und der Doppelbindungsanteil 1,9 mMol pro g organischer Substanz.

BEISPIEL 5

Zur Abwandlung von Beispiel 2 werden 75 g Bernsteinsäurediglycidylmethacrylat, 69 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret und 144 g silanisieretes Siliciumdioxid (AEROSIL OX-50) auf dem Drei-Walzen-Stuhl homogenisiert.

Die Löslichkeit beträgt 2,0% und der Doppelbindungsanteil 2,0 mMol pro g organischer Substanz.

50

BEISPIEL 6

Alle 3 Komponenten, nämlich 89 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret, 121 g silanisieretes Siliciumdioxid (AEROSIL OX-50) und eine Mischung aus 19 g Hydroxyethylmethacrylat und 14 g Trimethylolpropan werden auf 50°C erwärmt und anschließend zu einer Paste geknetet. Zusammen mit einer Lösung aus 1 g Hydroxyethylmethacrylat und 0,12 g Dibutylzinndiacetat erfolgt auf dem Drei-Walzen-Stuhl eine vollständige Homogenisierung.

Die Löslichkeit beträgt 1,7 % und der Doppelbindungsanteil 1,7 mMol pro g organischer Substanz.

BEISPIEL 7

In die Labor-Universal-Knetmaschine LUK 025 der Fa. Werner & Pfedler (BRD) werden 41 g Bisphenol A-glycidylmethacrylat und 29 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret gegeben und 130 g silanisiertes Siliciumdioxid (AEROSIL OX-50) hineingeknetet. Die entstandene Paste läßt man bei 60°C während 80 h aushärten, bricht den Kunststoff und mahlt ihn in einer Keramik-Kugelmühle während 30 h. Nach dem Sieben durch ein 90 µm-Sieb erhält man ein Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 31 µm.

Die Löslichkeit in Aceton beträgt 1,8 % und der Doppelbindungsanteil (mittels DSC) 2,6 mMol/g organischer Substanz.

10

BEISPIEL 8

Zur Abwandlung von Beispiel 7 werden anstelle 65 % nur 40 % Siliciumdioxid eingesetzt. Das Verhältnis Bisphenol A-glycidylmethacrylat zu Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret bleibt gleich.

Die Löslichkeit in Aceton beträgt 2,3 % und der Doppelbindungsanteil 2,2 mMol pro g organischer Substanz.

20 BEISPIEL 9

In einem Gefäß werden 59 g Bisphenol A-glycidylmethacrylat und 41 g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret durch Rühren homogen vermischt. Nach einer Härtezeit von 70 h bei 50°C wird der Füller gemahlen und durch ein 90 µm-Sieb gesiebt.

Die Korngröße mißt durchschnittlich 42,5 µm. Die Löslichkeit beträgt 2,0 % und der Doppelbindungsgehalt 1,7 mMol/g.

30 BEISPIEL 10

In Abwandlung von Beispiel 7 werden 37 g silanisiertes Siliciumdioxid mit einer mittleren Primärteilchengröße von 16 nm und einer BET-Oberfläche von $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ (AEROSIL R972 der Fa. Nippon Aerosil Co., Ltd.) eingesetzt.

Der Gehalt an Doppelbindungen beträgt 2,1 mMol/g organische Substanz.

35

BEISPIEL 11

In einem Gefäß werden 100 g Trimethylolpropantriglycidylmethacrylat, 172 g 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und 181 g silanisiertes Siliciumdioxid wie in Beispiel 1 homogen gemischt. Nach der Zugabe von 0,1 % Dibutylzinndiacetat härtet der Füller innerhalb von 70 h aus, wird gemahlen und gesiebt.

Der Doppelbindungsanteil beträgt 1,5 mMol/g organische Substanz.

45

BEISPIEL 12 (Vergleichsbeispiel) (radikalisch polymerisierter Füller)

In einer Knetmaschine wird in eine Lösung aus 79 % G 2,2,4-Trimethylhexamethylen-bis(2-carbamoyloxyethyl)dimethacrylat, 20 % G Decandiol-1,10-dimethacrylat und 2 % G Benzoylperoxid eine gewichtsmäßig gleiche Menge silanisiertes Siliciumdioxid gemäß Beispiel 1 eingearbeitet. Die Masse wird während 24 h bei 120°C polymerisiert. Das Polymer wird anschließend zerschlagen und in einer Kugelmühle 60 h aufgemahlen. Die mittlere Korngröße des nach dem Sieben erhaltenen Füllers liegt zwischen 30 und 40 µm.

Der Doppelbindungsanteil beträgt < 0,5 mMol/g organische Substanz, die Löslichkeit 3,1 % G.

55

BEISPIEL 13

In den Laborkneter werden 52,6 g einer Monomerenmischung mit folgender Zusammensetzung vorgelegt:

- 5 84,21 % 2,2,4-Trimethylhexamethylen-bis-(2-carbamoyloxyethyl)-dimethacrylat (RM-3)
- 15,00 % Dekandioldimethacrylat (D₃MA)
- 0,28 % DL-Campherchinon
- 0,49 % Cyanoethylmethylanilin (CEMA)
- 0,03 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol (BHT).

- 10 Dazu werden 122,8 g des erfindungsgemäßen Füllers gemäß Beispiel 7 und 24,4 g silanisiertes Siliciumdioxid (AEROSIL OX-50) hineingeknetet, so daß eine stopfbare Paste entsteht.

- Die Paste wird in eine Metallform (Abmessung Höhe 4 mm, Breite 4 mm und Länge 20 mm) gefüllt und von beiden Seiten 90 Sekunden lang mit einem Lichtpolymerisationsgerät belichtet. Die Prüfkörper, aus der Form entnommen, werden mit 1000er-Schleifpapier geschliffen, mit Aluminiumoxid poliert und eine Woche bei Raumtemperatur in Wasser gelagert.

Die Prüfkörper werden einem Ermüdungstest unterworfen. Als Prüfgerät wird eine Wolpert/Amsler Werkstoffprüfmaschine Typ 2TSM 771 20 KN verwendet.

- Beim Test wird eine Stahlkugel mit 2 mm Durchmesser auf die zur Auflagefläche planparallele Oberfläche gedrückt und wieder entlastet. Der Kraftbereich für einen solchen Zyklus liegt zwischen 300 N bei Belastung und 50 N bei Entlastung. Die Geschwindigkeit beträgt 100 mm/Min. Bestimmt wird diejenige Anzahl Zyklen, bei denen das Material schadlos bleibt, d.h. daß sich um den Eindruckrand keine Risse zeigen, die mit dem Lichtmikroskop bei 100-facher Vergrößerung sichtbar sind.

- 25 Mit dem obenbeschriebenen Material treten Risse erst nach 5000 Zyklen auf. Das Rißbild zeigt einen geradlinigen Rißverlauf, was auf einen guten Verbund zwischen Füllkörnern und der Matrix schließen läßt, da der Bruch durch die Körner und nicht entlang der Körner geht. Dieses homogene Bruchverhalten bestätigt, daß der erfindungsgemäß hergestellte Füller genügend Doppelbindungen enthält, um mit der Matrix einen festen Verbund einzugehen.

30 BEISPIEL 14

Das Monomerengemisch enthält abweichend von Beispiel 13 anstelle der 84,21 % RM-3 15 %, der Rest wird durch Bisphenol A-glycidylmethacrylat (Bis-GMA) ersetzt. Die Paste ist wie folgt zusammengesetzt:

- 35 24,36 % Monomerengemisch
- 33,30 % Füller gemäß Beispiel 7
- 42,34 % silanisiertes Siliciumdioxid (AEROSIL OX-50).

- 40 Beim Ermüdungstest hält der Prüfkörper 2000 Zyklen stand. Das Rißbild ist mit dem des Beispiels 13 vergleichbar.

BEISPIEL 15

- 45 Eine weitere Paste wird gemäß Beispiel 13 mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 27,5 % Monomerengemisch gemäß Beispiel 14
- 27,5 % silanisiertes Siliciumdioxid (AEROSIL OX-50)
- 45,0 % Füller gemäß Beispiel 3.

- Bei einem geradlinigen Rißverlauf durch die Füllerkörner treten die ersten Risse nach 100 Zyklen auf.

BEISPIEL 16 (Vergleichsbeispiel)

- 55 Die Paste wird analog dem Beispiel 14 hergestellt. Anstelle des Füllers des Beispiels 7 wird jedoch der Füller aus Vergleichsbeispiel 12 eingesetzt.

Beim Ermüdungstest treten Risse bereits nach 10 Zyklen auf. Die Risse verlaufen überwiegend entlang der Phasengrenze Füller/Matrix, so daß gezackte Rißlinien entstehen. Dieses Rißbild zeigt deutlich den ungenügenden Verbund zwischen Füller und Matrix.

BEISPIEL 17

Folgende Pasten werden hergestellt:

5

	Aktivator- Paste	Base- Paste
10		
- Bis-GMA	28,96 %	29,09 %
- Triethylenglycol-dimethacrylat	10,0 %	10,0 %
15 - Benzoylperoxid (BPO 50%ige Paste)	0,8 %	---
- N,N-Diethanol-p-toluidin	---	0,7 %
- 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol	0,04 %	0,01 %
- übliche UV-Stabilisatoren und		
20 optische Aufheller	0,2 %	0,2 %
- Siliciumdioxid (AEROSIL OX-50)	19,9 %	19,9 %
- Füller aus Beispiel 2	40,0 %	40,0 %
25 -Farbpigmente und Titanoxid	0,1 %	0,1 %
	100,00 %	100,00 % G

30 Die festen Substanzen (BPO, Di-tert.-butyl-p-Kresol, N,N-Diethanol-p-toluidin, UV-Stabilisatoren und optische Aufheller) werden in der jeweiligen Monomerenmischung vollständig gelöst. Die Pasten werden in einer Knetmaschine hergestellt, wobei die Füllstoffe (silanisiertes Siliciumdioxid, Füller aus Beispiel 2) und die Farbpigmente homogen in die entsprechende Monomerlösung eingearbeitet werden.

Die so hergestellten Pasten haben eine angenehme Konsistenz und sind leicht zu mischen. Die
35 Verarbeitungszeit nach Mischbeginn beträgt 2 - 3 Minuten.

Das Material wird während 1 h bei 37°C polymerisiert. Ansonsten wird die Prüfung wie in Beispiel 14 durchgeführt.

Risse treten nach 1000 Belastungszyklen auf und verlaufen geradlinig um die Eindruckstelle, was von einem guten Verbund zwischen Füller und Matrix zeugt.

40

45

50

55

BEISPIEL 18

Folgende Paste wird hergestellt:

5	- 2,2,4-Trimethylhexamethylen-bis-(2-carba-	
	moyloxyethyl)-dimethacrylat	27,95 %
	- Butandiol-1,4-dimethacrylat	5,0 %
10	- Dibenzoylperoxid	2,0 %
	- Di-tert.-butyl-p-Kresol	0,05 %
	- Siliciumdioxid (AEROSIL R972)	10,0 %
15	- Füller aus Beispiel 1	54,8 %
	- Farbpigmente	0,2 %
		<hr/> 100,00 %

Die Herstellung der Paste erfolgt wie im Beispiel 17 beschrieben. Es entsteht eine feste, gut verarbeitbare Masse, die für die Herstellung von künstlichen Zähnen, als Inlay-Material oder als Verblendkunststoff für Kronen- und Brückenarbeiten geeignet ist.

Die Polymerisation der Prüfkörper für den Ermüdungstest wird in einem Druckpolymerisationsgerät (Ivomat) bei 120°C und 6 bar während 10 min durchgeführt. Die Prüfung erfolgt wie in Beispiel 13. Nach 100 Belastungszyklen treten erste geradlinige Risse auf.

Ansprüche

1. Reaktiver organischer Füllstoff in Form eines Feststoffpulvers, dadurch gekennzeichnet, daß er durch eine nicht radikalisch ausgelöste Reaktion hergestellt ist und mit Lösungsmitteln nicht extrahierbare, reaktive Doppelbindungen (bestimmt mittels der DSC-Methode) in einer Menge von mindestens 0,5 mmol/g des organischen Füllstoffs aufweist.

2. Füllstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Umsetzung von Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylaten mit Isocyanaten im Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1:1 hergestellt ist, wobei eine oder mehrere der Ausgangsverbindungen mindestens trifunktionell sind.

3. Füllstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er unter Verwendung eines Triisocyanats hergestellt ist.

4. Füllstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Umsetzung eines (Meth)acrylats eines Tri- oder Polyols mit einem Diisocyanat hergestellt ist.

5. Füllstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er unter Anwendung eines stöchiometrischen Unterschusses an Hydroxy(meth)acrylat hergestellt und mittels Wasser und/oder eines aliphatischen Polyols vernetzt ist.

6. Füllstoff nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er aus aliphatischen Isocyanaten hergestellt ist.

7. Füllstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er durch ionische Copolymerisation von Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylaten mit einem Epoxyharz und/oder Trioxan in einem im wesentlichen stöchiometrischen Verhältnis hergestellt ist.

8. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 100 µm aufweist.

9. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er bezogen auf das Gesamtgewicht bis zu 80 Gew.% an anorganischen und/oder nicht reaktiven organischen Füllern enthält, welche durch Zugabe vor der Polymerisation in den reaktiven organischen Füllstoff inkorporiert sind.

10. Füllstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der mit NCO- und/oder Epoxidgruppen reagierende Anteil an Oberflächengruppen des anorganischen Füllers beim Einstellen des stöchiometrischen Verhältnisses der Ausgangsverbindungen mit berücksichtigt ist.

11. Verwendung des Füllstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 10 in polymerisierbaren Zusammensetzungen, welche als Bindemittel Monomere mit radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff radikalisch polymerisierbaren Dentalmaterialien zugesetzt wird, welche als Bindemittel Vinylverbindungen enthalten. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 3290

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	DE-A-2 126 419 (DENTSPLY INTERNATIONAL INC.)		C 08 F 2/44 C 09 C 3/08 A 61 K 6/08
A	DE-A-1 592 825 (HENKEL)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 F C 09 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-01-1987	Prüfer CAUWENBERG C.L.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

THIS PAGE BLANK (USPTO)